



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 10 079 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
B 32 B 27/08

B 32 B 7/12
B 32 B 25/04
B 32 B 27/18
B 32 B 15/02
B 32 B 15/04
B 32 B 15/18
B 32 B 15/20
A 47 B 96/18
E 04 F 15/18
// C08L 67/03,67/06,
61/08,61/32,75/04,
61/28,27/04,23/18,
31/04,23/16,11/00,
55/02,27/06,23/34

DE 196 10 079 A 1

②1 Aktenzeichen: 196 10 079.8
②2 Anmeldetag: 14. 3. 96
④3 Offenlegungstag: 26. 9. 96

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
14.03.95 JP 54544/95 30.08.95 JP 221908/95

⑦1 Anmelder:
Daiso Co., Ltd., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

⑦2 Erfinder:
Sugahara, Mikio, Kawanishi, Hyogo, JP; Yoshinobu,
Mitsutoshi, Amagasaki, Hyogo, JP; Tanaka,
Yoshiyuki, Itami, Hyogo, JP

⑤4 **Laminat mit verbesserter Form- und Hitzebeständigkeit**

⑤7 Es wird ein Laminat offenbart, umfassend eine hitzehärtbare, harz imprägnierte Prepregschicht (A), welche die Deckschicht darstellt, eine Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht (B) mit Biegsamkeit sowie eine Klebstoffschicht aus einem Heißschmelzharz (C), wobei die hitzehärtbare, harz imprägnierte Prepregschicht und die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes miteinander heißverklebt werden.

Die Schicht (A) ist ein Prepreg, das mit einem hitzehärtbaren Harz, gewählt aus einem Diallylphthalatharz, ungesättigtem Polyester, Phenolharz, Aminoalkyldharz, Epoxyharz, Acrylurethanharz und einem Melaminharz, imprägniert wurde. Der Kautschuk oder das Harz der Schicht (B) ist ein Kautschuk oder ein thermoplastisches Harz, gewählt aus chloriertem Polyethylen, Polybuten, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, Chloroprenpolymer, chloresulfoniertem Polyethylen, Styrol-Butadien-Copolymer sowie Polyvinylchlorid. Außerdem ist das Heißschmelzharz der Schicht (C) ein Heißschmelzharz mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 165°C sowie einem Löslichkeitsparameter (LP-Wert) von 7,4 bis 10,9, gewählt aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, carboxyliertem Polyethylen, Polyurethan, Polybutylenterephthalat und einem modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

DE 196 10 079 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Laminat mit ausgezeichneter Hitzebeständigkeit, das als Innendekoration, bei Tischen, als Oberseite von Möbelstücken, neben Einbauherden, bei Bodenbelägen usw. eingesetzt wird. Das erfindungsgemäße Laminat ist in Formgebung und Formbeständigkeit hervorragend und führt zu keinem Verziehen der Platten. Zudem ist das Laminat im Baugewerbe einfach anzuwenden und verhindert das Verformen durch Schmoren, aufgrund einer brennenden Zigarette oder einer heißen Kochvorrichtung.

Im Hinblick auf die vorstehenden Gegenstände des täglichen Lebens gab es in letzter Zeit viele Unfälle, wie das Entstehen von (Schmor)bränden aufgrund von heißem Kochgerät usw. Da neuerdings als Bodenbelag hauptsächlich Vinylchlorid verwendet wird, ergeben sich schlechte Eigenschaften, wie bei der Hitzebeständigkeit usw. Daher wurden bisher ein Verfahren zur Erhöhung der Füllstoffmenge, ein Verfahren zum Beschichten eines außen liegenden Films mit einer im Ultravioletten aushärtenden Anstrichfarbe, ein Verfahren zum Beschichten des Endprodukts mit einer im Ultravioletten aushärtenden Anstrichfarbe, bei der die Deckschicht teilweise vernetzt wird, ein Verfahren zur Erzeugung eines Films, der die Deckschicht darstellt, mittels eines pastösen Sols vom vernetzenden Typ, angewandt, damit die Hitzebeständigkeit verbessert wird.

Das Schmoren oder Verformen aufgrund von brennenden Zigaretten wird jedoch immer noch beobachtet, und es wurden bisher keine Bodenbeläge erhalten, die für den Boden in eines Vergnügungsparks, Spielplatz usw. geeignet wären.

JP-A-2-1 16 544 offenbart ein Beispiel, in dem eine Aluminiumfolie zwischen einem Substrat und einer hitzehärtbaren Harzdeckschicht liegt, so daß die Beständigkeit gegen Zigaretten weiter verbessert wird. Die Folien besitzen jedoch keine Biegsamkeit (z. B. eine Spanplatte, verklebte Zellstoffpappe, Gipskarton usw.), und es werden lediglich verhältnismäßig dünne Folien (z. B. ein Prepreg, das durch Imprägnieren eines Gewebes, eines Vlieses oder einer verstärkten Folie mit einem hitzehärtbaren Harz erhalten wird, eine hitzehärtbare Folie, die durch Hitzehärtung des Prepregs unter Druck erhalten wird, usw.) als Substrat offenbart, und es wird keine Harzfolie mit ausreichender Dicke und Biegsamkeit (z. B. Vinylchlorid, Kautschuk usw.) als Substrat verwendet. Da das Substrat, wie vorstehend beschrieben, hart oder dünn ist, kann das Substrat nicht ausreichend geprägt werden. Beispielsweise ist es schwierig, ein konkav-konvexes Muster auf der Oberfläche zu erzeugen, wodurch das Aussehen von Natursteinen vermittelt wird, und daher war das Substrat hinsichtlich Formgebung nicht zufriedenstellend. Wenn ein hartes Substrat eingesetzt wird, gibt es Probleme bei der Anwendung. Beispielsweise kann der Schneidvorgang mit einer Schneidemaschine im Baubereich nicht einfach durchgeführt werden, es erfordert eine lange Zeit zur Erzeugung eines Mosaikmusters, es ist unmöglich, das Produkt bei gebogenen Flächen anzuwenden, usw.

Demgemäß ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die vorstehenden Probleme des Standes der Technik zu lösen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Laminat, umfassend

- (A) eine hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht, welche die Deckschicht darstellt,
- (B) eine Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht mit guter Biegsamkeit und
- (C) eine Klebstoffschicht aus einem Heißschmelzharz,

wobei

die hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht und die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes miteinander heißverklebt werden, Schicht (A) ein Prepreg ist, das mit einem hitzehärtbaren Harz, gewählt aus einem Diallylphthalatharz, ungesättigten Polyester, Phenolharz, Aminoalkyldharz, Epoxyharz, Acrylurethanharz und einem Melaminharz, imprägniert wurde, der Kautschuk oder das Harz der Schicht (B) ein Kautschuk oder ein thermoplastisches Harz ist, gewählt aus chloriertem Polyethylen, Polybuten, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, Chloroprenpolymer, chloresulfoniertem Polyethylen, Styrol-Butadien-Copolymer sowie Polyvinylchlorid und das Heißschmelzharz der Schicht (C) ein Heißschmelzharz mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 165°C sowie einem Löslichkeitsparameter (LP-Wert) von 7,4 bis 10,9 ist, gewählt aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, carboxyliertem Polyethylen, Polyurethan, Polybutylenterephthalat und einem modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

Es war bisher unmöglich, ein hitzehärtbares Harz auf einen Kautschuk oder ein thermoplastisches Harz aufzukleben, aber es wurde erfindungsgemäß möglich, ein Laminat durch Heißkleben unter Verwendung eines Heißschmelzharzes mit spezifischem Schmelzpunkt und Löslichkeitsparameter herzustellen. Es wurde ferner ermöglicht, ein Laminat herzustellen, das in der Formgebung (z. B. mit einer stark geprägten Oberfläche) hervorragend ist, und das im Baubereich einfach mit einem Schneidmesser geschnitten werden kann, wobei die ausgezeichnete Hitzebeständigkeit des hitzehärtbaren Harzes erhalten bleibt, indem man die hitzehärtbare Harzschicht mit der Kautschuk- oder thermoplastischen Harzschicht mit guter Biegsamkeit heißverklebt.

Die Erfindung wird durch beiliegende Figuren veranschaulicht:

Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt eines Grundaufbaus des erfindungsgemäßen Laminats.

Fig. 2 ist ein schematischer Querschnitt des erfindungsgemäßen Laminats, wobei das Verziehen durch Verstärken der Klebstoffschicht mit einer Metallfolie verhindert wird.

Fig. 3 ist ein schematischer Querschnitt des erfindungsgemäßen Laminats, wobei die Formgebung durch eine eingeschobene Musterschicht verbessert wird.

Fig. 4 ist ein schematischer Querschnitt, der das erfindungsgemäße Laminat illustriert, wobei die Metallfolie so eingeschoben wird, daß das Verziehen verringert und die Formgebung durch eine eingeschobene Musterschicht

verbessert wird.

Die hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht (A), die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird, kann ein sogenanntes Deckschichtprepreg sein, das nach dem Hitze härten eine transparente Schicht erzeugt. Die Prepregschicht (A) wird durch Imprägnieren eines Substrats mit einem hitzehärtbaren Harz erhalten. Als zu imprägnierendes Substrat kann ein handgeschöpftes Papier (z. B. ein Japanpapier) oder ein gemischtes Papier, erhältlich durch Mischen eines Minerals, das eine hohe thermische Leitfähigkeit aufweist (z. B. Aluminiumoxid usw.), mit Fasern, wie Zellstoffasern (flächenbezogene Masse 5 bis 80 g/m²), ein Gewebe oder Vlies, das aus natürlichen oder synthetischen Fasern angefertigt wurde (flächenbezogene Masse 5 bis 80 g/m²), oder ein gemustertes Papier oder Kraftpapier (flächenbezogene Masse 30 bis 200 g/m²) verwendet werden. Unter diesen wird das gemischte Papier besonders bevorzugt, weil das Schmoren durch eine brennende Zigarette verhindert wird, und die Verschleißbeständigkeit ebenfalls verbessert wird.

Die Dicke der Prepregschicht beträgt vorzugsweise 0,5 bis 1,5 mm.

Es kann eine einzelne Prepregschicht oder mehrere Prepregschichten verwendet werden. Durch Auflaminieren eines Deckschichtprepregs auf eine gemusterte Schicht, wie ein gemustertes Papierprepreg, umfassend ein zu imprägnierendes gemustertes Papiersubstrat, kann ein Muster mit Tiefe und ausgezeichneter Formgebung erzeugt werden, und gleichzeitig können die Verschleißbeständigkeit, Kratzfestigkeit und der Widerstand gegen Verschmutzung durch Zigarettentee auf der Oberfläche verbessert werden.

Die gleiche vorstehende Wirkung kann auch erreicht werden, indem man eine Deckschichtprepregschicht als Schicht (A) und eine dazwischenliegende gemusterte Schicht, wie ein Vinylchloridmusterspapier, zwischen der Schicht (A) und der Klebstoffschicht (C) eingesetzt. In diesem Fall kann das Vinylchloridmusterspapier auf das Deckschichtprepreg durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes (C) aufgeklebt werden.

Beispiele für das hitzehärtbare Imprägnierharz der Prepregschicht (A) umfassen Diallylphthalatharz, ungesättigten Polyester, Phenolharz, Aminoalkyldharz, Epoxyharz, Melaminharz, Acrylurethanharz usw.

Im Hinblick auf die Menge des hitzehärtbaren Harzes beträgt der Harzgehalt (HG) vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, wobei der Harzgehalt wie folgt definiert ist:

$$\text{Harzgehalt (HG)} = \frac{\text{Gewicht des Harzes}}{(\text{Gewicht des Substrats} + \text{Gewicht des Harzes})} \times 100 (\%)$$

Wenn das hitzehärtbare Harz ein Diallylphthalatharz, ungesättigter Polyester, Aminoalkyldharz oder Acrylurethanharz ist, wird üblicherweise ein Gemisch, das durch Zugabe eines vernetzenden Bestandteils und eines Peroxids zum vorstehenden Harz erhalten wird, als Imprägnierlösung eingesetzt. Als vernetzender Bestandteil kann ein Diallylphthalatmonomer, Styrolmonomer, N-Methylolacrylamid, Vinyltoluol, Methylmethacrylat usw. verwendet werden. Als Peroxid kann Benzoylperoxid, t-Butylbenzoat usw. eingesetzt werden.

Im Fall des Epoxyharzes wird üblicherweise ein Gemisch, das durch Lösen eines Harzes und eines Härters in einem Lösungsmittel erhalten wird, als Imprägnierlösung verwendet. Als Härter können Säureanhydride und Aminverbindungen (z. B. Triethylentetramin, Diethylentriamin, 4,4-Diamindiphenylmethan usw.) eingesetzt werden.

Im Fall des Melaminharzes wird para-Toluolsulfonsäure der Harzlösung als Katalysator zugegeben, und die entstandene Lösung wird als Imprägnierlösung verwendet.

Im Fall des Phenolharzes wird ein Harz in einem Wasser-Methanol-Gemisch gelöst, und die entstandene Lösung wird als Imprägnierlösung eingesetzt.

Beispiele für den Kautschuk oder das thermoplastische Harz der biegsamen Schicht (B) umfassen chloriertes Polyethylen, Polybuten, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, Chloroprenpolymer, chloresulfoniertes Polyethylen, Styrol-Butadien-Copolymer, Polyvinylchlorid usw. Die Dicke der Schicht (B) beträgt 1,5 bis 3,0 mm.

Wird der Kautschuk oder das thermoplastische Harz vernetzt, kann Trithiocyanursäure als Vernetzungsmittel für chloriertes Polyethylen eingesetzt werden. Im Fall von Polybuten, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, Chloroprenpolymer oder chloresulfoniertem Polyethylen können Peroxide, wie Dicumylperoxid usw., verwendet werden. Im Fall des Styrol-Butadien-Copolymers kann Schwefel eingesetzt werden.

Die Klebstoffschicht (C) kann eine Schicht aus lediglich dem Heißschmelzharz oder eine Schicht, die andere Bestandteile enthält, sein. In der ersten Ausführungsform der Klebstoffschicht (C) verwendet man ein Heißschmelzharz mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 165°C sowie einem Löslichkeitsparameter (LP-Wert) von 7,4 bis 10,9. Beispiele für das Heißschmelzharz schließen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, carboxyliertes Polyethylen, Polyurethan, Polybutylenterephthalat und ein modifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer ein. Diese werden allein oder als deren Kombination als gemischte Polymerlegierung verwendet. Die Dicke der Klebstoffschicht (C) beträgt üblicherweise 3 bis 500 µm, vorzugsweise 5 bis 300 µm, insbesondere 5 bis 200 µm. Führt man die vorliegende Erfindung durch, wird das Heißschmelzharz üblicherweise als Polymerfilm auflaminiert, aber es kann auch geschmolzen und zuvor auf die hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht (A), die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht mit der Biegsamkeit (B) oder die gemusterte Schicht, wie das Vinylchloridmusterspapier usw., aufgetragen werden, oder es kann in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, aufgetragen und getrocknet werden.

Der LP-Wert wird durch turbidimetrische Titration (siehe K.W. Suh, D.H. Clarke, J. Polym. Sci., Part A-1, S. 1671 (1967)) bestimmt.

Wenn der Schmelzpunkt des Heißschmelzharzes weniger als 60°C beträgt, erniedrigt sich die Betriebstemperatur des Laminats, und es ist weniger gut für die praktische Verwendung geeignet. Wenn er andererseits 165°C übersteigt, kann der Kleber übermäßig in der Hitze beim Erzeugen des Laminats fließen. Daher ist es schwierig eine vorbestimmte Klebfestigkeit zu erreichen und eine vorbestimmte Dicke des Produkts beizubehalten. Ferner kann die Fließverformung des thermoplastischen Harzes unerwünscht hoch werden. Wenn der LP-Wert nicht innerhalb des vorstehenden Bereichs liegt, ist der LP-Wert des Heißschmelzharzes deutlich verschieden von dem des Klebers. Dabei besteht die Möglichkeit, daß das Heißschmelzharz und der Kleber nicht miteinander kompatibel sind, und das erfindungsgemäße Laminat nicht erhalten werden kann.

Wenn die hitzehärtbare Harzschicht Peroxide enthält, wird dem Heißschmelzharz bevorzugt ein Antioxidans zugegeben, so daß die Verschlechterung der Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes durch Peroxidation verhindert wird. Beispiele für das zugegebene Antioxidans schließen ein phenolisches Antioxidans sowie Phosphorsäureantioxidans, wie 2,6-Di-*t*-butyl-*p*-kresol (nach stehend als "BHT" bezeichnet), 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-*t*-butylphenol), Trinonylphenylphosphit usw., ein. Sie können allein oder in Kombination verwendet werden. Die Menge des eingesetzten Antioxidans beträgt vorzugsweise 0,05 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Heißschmelzharzes.

Weiterhin stellt die zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Klebstoffschicht (C) diejenige dar, welche durch Auftragen oder Laminieren eines Heißschmelzharzes auf beiden Oberflächen eines verstärkenden Kernmaterials, umfassend eine Metallfolie, eine gestanzte Metallfolie oder ein flächiges Gewebenetz aus einem bandähnlichen Metallgarn mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, erzeugt wird, wobei das Metall aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink und Blei gewählt wird.

Die Dicke des verstärkenden Kernmaterials beträgt 10 bis 200 µm, vorzugsweise 20 bis 50 µm. Beträgt die Dicke weniger als 10 µm, kann beim Heißkleben durch Druck Reißen oder Knittern auftreten. Wenn sie andererseits 200 µm übersteigt, können die Kosten steigen. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung wird das vorstehende Heißschmelzharz auf beiden Oberflächen des verstärkenden Kernmaterials aus Metall aufgetragen oder laminiert. Die Filmdicke der Heißschmelzharzschicht, die aufgetragen oder laminiert werden soll, beträgt vorzugsweise 3 bis 100 µm. Wenn die Filmdicke weniger als 3 µm beträgt, kann sich die Klebkraft verringern.

Indem die Metallfolie zwischen die hitzehärtbare Harzschicht und die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht eingeschoben wird, verbessert sich die Hitzebeständigkeit des Laminats, und gleichzeitig festigt sich die Haftung zwischen den vorstehenden Schichten, aufgrund des Heißschmelzharzes, wodurch die Filmdicke der Klebstoffschicht (C) verringert wird. Zudem kann das Verziehen der hitzehärtbaren Harzprepregschicht (A) und der Kautschuk- oder thermoplastischen Harzschicht (B), aufgrund der thermischen Beanspruchung, verhindert werden, was zur Formbeständigkeit beiträgt. Ferner ist es auch möglich, eine nicht-senkrechte Schnittfläche (d. h. die Schnittfläche ist zur Laminatoberfläche nicht senkrecht), wie sie häufig bei einem heterogenen Laminat beobachtet wird, die Erzeugung von Rissen am schmalen Ende (das Reißen wird an der Oberfläche des Schnittendes hervorgerufen) usw. zu verhindern.

In einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Klebstoffschicht (C) kann auch die Hitzebeständigkeit verbessert werden, indem als Klebstoffschicht (C) eine Dispersionsschicht verwendet wird, die durch Dispergieren von Metallteilchen oder Teilchen einer Metallverbindung mit einer thermischen Leitfähigkeit von wenigstens 1 W m⁻¹K⁻¹, vorzugsweise wenigstens 5 W m⁻¹K⁻¹ oder einer Metallverbindung mit Kristallwasser im Heißschmelzharz erhalten wird.

Setzt man eine Metallverbindung mit Kristallwasser ein, setzt beim Erhitzen eine endotherme Wirkung ein, wodurch die Hitzebeständigkeit verbessert wird.

Beispiele für das Metall oder die Metallverbindung mit einer thermischen Leitfähigkeit von wenigstens 1 W m⁻¹K⁻¹ schließen die folgenden Metalle, Metalloxide, Metallsalze von Säuren und Siliciumverbindungen ein:

- Metalle, wie Aluminium, Kupfer, Zink, usw.
- Metalloxide, wie Aluminiumoxid, Kupferoxid, Titanoxid, Zirkoniumoxid usw.
- Metallsalze von Säuren, wie Aluminiumborat usw.
- Siliciumverbindungen, wie Siliciumcarbid usw.

Beispiele für die Metallverbindung mit Kristallwasser schließen Aluminiumhydroxid, primäres Aluminiumphosphat, Ammoniumborat, Hydrotalcit usw. ein.

Die Menge des Kristallwassers beträgt üblicherweise 1 bis 50 Moleküle, beispielsweise 1 bis 5 Moleküle je einem Molekül der Metallverbindung.

Die Teilchengröße des Metalls und der Metallverbindung beträgt üblicherweise 30 bis 100 µm (mittlere Teilchengröße).

Wenn die Menge des Metalls oder der Metallverbindung weniger als 100 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Heißschmelzharzes, beträgt, kann die Verbesserung der Hitzebeständigkeit nicht ausreichend sein; wenn sie andererseits 500 Gewichtsteile übersteigt, kann die Klebfestigkeit verringert werden.

Im vorstehenden Fall beträgt die Dicke der Klebstoffschicht (C) üblicherweise 10 bis 300 µm, vorzugsweise 20 bis 300 µm. Wenn die Dicke nicht im vorstehenden Bereich liegt, kann sich die Klebfestigkeit verringern.

Bei Verwendung der Dispersionsschicht ist die Biegsamkeit zu denjenigen, die im Fall der Verwendung einer Metallfolie erreicht wird, überlegen, und die Dispersionsschicht kann bei einem konkaven Teil oder einer gebogenen Oberfläche einfach angewandt werden. Dadurch wird das Herstellungsverfahren vereinfacht und ökonomisch.

Das erfindungsgemäße Laminat kann durch Verbinden der hitzehärtbaren, harzimpregnierten Prepregschicht (A) mit der Kautschuk- oder thermoplastischen Harzschicht (B) durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzhar-

zes (C) durch Erhitzen unter Druck mittels einer Formpresse oder eines Heißwalzwerks hergestellt werden. Ein Laminat mit einer geprägten Oberfläche kann ebenfalls erhalten werden, indem man beim Erhitzen unter Druck eine Preßauflageplatte verwendet, auf der ein entworfenes konkavkonvexes Muster zuvor erzeugt wurde. Wenn die Schicht (B) ein plastisches Harz oder ein nicht-vernetzter Kautschuk ist, bevorzugt man, die Entnahme aus der Formpresse nach dem Abkühlen durchzuführen. Gemäß dem vorstehenden Verfahren haftet die Schicht (A) an der Schicht (B), und gleichzeitig wird die hitzehärtbare, harzimpregnierte Prepregschicht (A) hitzegehärtet, wodurch eine harte Harzdeckschicht erzeugt wird. Wenn der Kautschuk oder das thermoplastische Harz (B) das Vernetzungsmittel enthält, wird ein Laminat erzeugt, in dem die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht gleichzeitig vernetzt ist.

Es wird bevorzugt, daß die Heiztemperatur im Bereich von 130 bis 165°C liegt. Wenn die Heiztemperatur weniger als 130°C beträgt, besteht die Möglichkeit, daß das Prepreg nicht aushärtet. Wenn sie andererseits 165°C übersteigt, kann der Kleber in der Hitze übermäßig fließen. Dadurch könnte keine vorbestimmte Klebfestigkeit erreicht und keine vorbestimmte Dicke des Produkts beibehalten werden. Der Druck beträgt üblicherweise 7 bis 15 kg/cm², und die Heizdauer unter Druck liegt bei 10 bis 40 Minuten.

Nach der vorliegenden Erfindung kann ein Laminat erhalten werden, das in der Formgebung (z. B. mit tiefprägbaren Oberflächen) und den Baueigenschaften im Baubereich überragend ist, wobei der Schneidevorgang mit einem Schneidmesser einfach durchgeführt werden kann, es auf einer gebogenen Oberfläche anwendbar ist usw., wobei die ausgezeichneten Eigenschaften des hitzehärtbaren Harzes (z. B. die Hitzebeständigkeit, Verschleißbeständigkeit, Kratzfestigkeit, der Widerstand gegen Verschmutzung durch Zigarettenteer usw.) beibehalten werden, indem die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes mit der hitzehärtbaren Harzschicht heißverklebt wird. Zudem wird das Verziehen des Laminats ausgeschaltet, und die Formbeständigkeit wird durch Einschieben eines verstärkenden Kernmaterials, wie einer Metallfolie, in die Klebstoffschicht verbessert. Beim erfindungsgemäßen Laminat verschwindet die erzeugte Prägung nicht, wenn es lange Zeit verwendet wird.

Das erfindungsgemäße Laminat kann durch Verbinden der hitzehärtbaren, harzimpregnierten Prepregschicht (A) mit der Kautschuk- oder thermoplastischen Harzschicht (B) durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes (C) durch Erhitzen unter Druck mittels einer Formpresse oder eines Heißwalzwerks hergestellt werden. Die Klebstoffschicht (C) kann diejenige sein, welche durch Beschichten oder Laminieren des Heißschmelzharzes auf beiden Oberflächen der Metallfolie erhalten wird, oder diejenige, welche durch Dispergieren der aus einzelnen Teilchen bestehenden Metallverbindung mit guter thermischer Leitfähigkeit oder Kristallwasser im Heißschmelzharz, zusätzlich zum Heißschmelzharz allein, erhalten wird. Um die Formgebung des Laminats zu verbessern, kann auch eine Musterschicht, wie ein Vinylchloridmusterspapier usw., zwischen die hitzehärtbare Harzschicht (A) und die Klebstoffschicht (C) eingeschoben werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter ausführlich, aber begrenzen nicht den erfindungsgemäßen Bereich.

(A) Herstellung des Prepregs

Bestandteil	Menge (Gewichtsteile)	
Diallylphthalatvorpolymer (mittleres Molekulargewicht 10 000)	70	
ungesättigter Polyester (Kondensat aus Isophthalsäure, Maleinsäure und Ethylenglykol)	30	
Benzoylperoxid	3,0	45
internes Formentrennmittel DR-20S (hergestellt von Daiso Co., Ltd.)	0,03	
Hydrochinon	0,05	
Lösungsmittel [Toluol/Aceton (1 : 2)]	100	50

Eine Imprägnierlösung wurde nach der vorstehenden Zubereitung hergestellt. Ein gemustertes Papier (flächenbezogene Masse 80 g/m²) wurde mit der vorstehenden Imprägnierlösung durchtränkt und anschließend getrocknet (15 Minuten bei 80 bis 90°C), so daß der Harzgehalt (HG) 50 Gew.-% betrug, wodurch sich ein gemustertes Papierprepreg (1) ergab.

In der gleichen Weise wie bei Prepreg (1) wurde ein Polyestervlies (flächenbezogene Masse 40 g/m²) imprägniert, wobei sich ein transparentes Deckschichtprepreg (1') mit einem Harzgehalt (HG) von 80 Gew.-% ergab.

In der gleichen Weise wie vorstehend beschrieben, wurde ein gemischtes Papier, das 13 Gew.-% Aluminiumoxid enthielt, (flächenbezogene Masse 30 g/m²) imprägniert und anschließend getrocknet, wobei sich ein transparentes Deckschichtprepreg (1'') ergab.

(B) Herstellung einer Kautschuk- oder thermoplastischen Harzschicht (Foli)

Bestandteil	Menge (Gewichtsteile)
chlorierter Polyethylenkautschuk (mittleres Molekulargewicht 120 000, Chlorgehalt 35 Gew.-%)	100
hochbelastbares Calciumcarbonat	300
Diocetylphthalat	70
Magnesiumoxid	10
Trithiocyanursäure (Vernetzungsmittel)	2
Pipecolinmethylnpentamethyldithiocarbamat (Vernetzungshilfsmittel)	1
Die vorstehenden Bestandteile wurden bei 80°C mit einer Doppelwalze geknetet, wobei sich eine fahlgelbe Folie (2) mit einer Dicke von 3,0 mm ergab.	
Bestandteil Menge (Gewichtsteile)	
Vinylchloridharz (Polymerisationsgrad (1000)	100
hochbelastbares Calciumcarbonat	200
Weichmacher, Diocetylphthalat (DOP)	50
dreibasiges Bleisulfat	3
zweibasiges Bleiphosphit	1
Kohlenstoff	2
Bisamid	1
Anschließend wurden die vorstehenden Bestandteile mit einer Walze bei 170°C geknetet, wobei sich eine Folie (2') mit einer Dicke von 3,0 mm ergab.	

Beispiel 1

- 35 Laminat mit erfindungsgemäßem Grundaufbau (Laminat der Fig. 1).
 Ein Deckschichtpapierprepreg (1'), ein gemustertes Papierprepreg (1), ein Heißschmelzfilm (3') sowie eine Folie (2) (thermoplastische Harz- oder Kautschukschicht) wurden in eine Heißpresse gemäß dem Aufbau in Fig. 1 eingeführt und anschließend 30 Minuten auf eine Temperatur von 150°C unter einem Druck von 10 kg/cm² erhitzt, wobei sich ein Laminat von 3,1 mm × 500 mm × 500 mm ergab. Der Heißschmelzfilm (3') war ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymer (Schmelzpunkt 66°C, LP-Wert 9,0, Dicke 30 µm), das BHT als Antioxidans in einer Menge von 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, enthielt. Um die Hitzebeständigkeit dieses Laminats zu überprüfen, wurde ein Aluminiumbehälter (Volumen 1 l), der ein Pflanzenöl mit 180°C enthielt, auf die Oberfläche des Laminats gestellt und anschließend 20 Minuten stehen gelassen (JIS-K-6902). Dann wurde der Aluminiumbehälter entfernt und die Oberfläche betrachtet. Als Ergebnis wurde keine Veränderung der Oberfläche beobachtet.
- 45 Eine Untersuchung der Verschleißbeständigkeit wurde unter Verwendung eines Taber-Scheuerprüfgeräts (JIS-K-6902) solange durchgeführt, bis eine Hälfte des Musters des Musterpapiers abgetragen worden war. Als Ergebnis ergaben sich 3200 Umdrehungen.
- Die Formveränderung (%) nach 6stündigem Stehen in einem Geer-Ofen bei 80°C (JIS-A-5705) betrug in der Länge 0,2% und in der Breite 0,15%.
- 50 Zur Untersuchung des flächigen Verziehs legte man das Laminat (500 mm × 500 mm) nach dem Formpressen auf eine Glasplatte, und nach 24stündigem Stehen bei 20°C wurde das flächige Verziehen an jeweils allen vier Seiten in der Peripherie der Platte gemessen, und anschließend wurde der Mittelwert als Wert für das flächige Verziehen angenommen. Bei diesem Laminat war die Gestalt des flächigen Verziehs eine konvexe Form, und der Wert des flächigen Verziehs lag bei + 1,0 mm.
- 55 Zur Untersuchung des Widerstands gegen Verschmutzung wurde jeweils eine blaue Farbe, eine rote Farbe, Schuhcreme (schwarz) sowie ein Haarfärbemittel (Bigen Cream Tone 5G, hergestellt von Hoyu Co., Ltd.) auf das Laminat aufgetragen, das man so 6 Stunden stehen ließ, und nach dem Abwischen mit einem Tuch wurde der Verschmutzungsgrad betrachtet. Als Ergebnis war überhaupt keine Verschmutzung zu beobachten.

Beispiel 2

- Erfindungsgemäßes Laminat, wobei das flächige Verziehen durch Verstärken der Klebstoffschicht mit einer Metallfolie usw. verhindert wird (Laminat der Fig. 2).
- 65 Ein gemustertes Papierprepreg (1), eine Klebstoffschicht (3), die durch Extrusionslaminieren eines Heißschmelzharzes auf beiden Oberflächen eines Kernmaterials aus Metall erhalten wurde, sowie eine Folie (2) (thermoplastische Harz- oder Kautschukschicht) wurden gemäß dem Aufbau in Fig. 2 bei einer Temperatur von 150°C unter einem Druck von 13 kg/cm² 25 Minuten heißgepreßt, wobei sich ein Laminat von 3,05 mm ×

500 mm × 500 mm ergab. Die Klebstoffschicht (3) war eine, die durch Extrusionslaminieren eines carboxylierten Polyethylenharzes (NacAce GB201, hergestellt von Nippon Yunicar Co., Ltd., Schmelzpunkt 93°C, LP-Wert 7,9) mit einer Dicke von 50 µm auf beiden Oberflächen eines verstärkenden Kernmaterials aus einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 100 µm erhalten wurde.

In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Untersuchung der Hitzebeständigkeit (JIS-K-6902) durchgeführt. Als Ergebnis wurde auf der Oberfläche keine Veränderung beobachtet. Die Formveränderung wurde nach JIS-A-5705 gemessen. Das Ergebnis lag in der Länge bei 0,02% und in der Breite bei 0,02%. In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde das flächige Verziehen gemessen. Als Ergebnis war die Gestalt des flächigen Verziehens eine konvexe Form, und der Wert des flächigen Verziehens lag bei +0,5 mm.

Beispiel 3

Erfindungsgemäßes Laminat, wobei eine Metallfolie so eingeschoben wird, daß das flächige Verziehen verringert wird, und gleichzeitig wird die Formgebung durch Einschieben eines Vinylchloridmusterpapiers als Muster-

schicht verbessert (Laminat der Fig. 3).
Ein Deckschichtpapierpreg (1'), eine Folie (2') als thermoplastische Harz- oder Kautschukschicht, eine Klebstoffschicht (3), die durch Auftragen eines Heißschmelzharzes auf beide Oberflächen eines Kernmaterials aus Metall erhalten wurde, ein Heißschmelzfilm (3') sowie ein Vinylchloridmusterpapier (4) mit einem aufgedruckten Muster (Dicke 100 µm) wurden gemäß dem Aufbau in Fig. 3 bei einer Temperatur von 135°C unter einem Druck von 13 kg/cm² 15 Minuten heißgepreßt, wobei sich ein Laminat von 3,2 mm × 500 mm × 500 mm

ergab.
Die Klebstoffschicht (3) war eine, die durch Auftragen einer Acetonlösung (50 Gew.-%) eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (Schmelzpunkt 66°C, LP-Wert 9,0), das BHT in einer Menge von 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, enthielt, auf beide Oberflächen einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 50 µm als verstärkendes Kernmaterial mittels einer Rasterwalze erhalten wurde, so daß die Dicke nach dem Trocknen 3,5 µm betrug. Der Heißschmelzfilm (3') war ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerfilm (Schmelzpunkt 66°C, LP-Wert 9,0, Dicke 30 µm), der 0,2 Gew.-% BHT enthielt. In der gleichen Weise wie in Beispiel 1 wurden die Oberflächeneigenschaften dieses Laminats geprüft. Bei der Untersuchung der Hitzebeständigkeit wurde keine Veränderung beobachtet.

Eine Untersuchung des Abriebs nach Taber (JIS-K-6902) führte man solange durch, bis eine Hälfte des aufgedruckten Vinylchloridmusters abgetragen war. Als Ergebnis ergaben sich 2000 Umdrehungen.

Beispiel 4

Erfindungsgemäßes Laminat, wobei eine Metallfolie so eingeschoben wird, daß das flächige Verziehen verringert wird, und gleichzeitig wird die Formgebung durch Einschieben eines Vinylchloridmusterpapiers als Muster-

schicht verbessert (Laminat der Fig. 3).
In der gleichen Weise und mit dem gleichen Aufbau wie in Beispiel 3 beschrieben, ausgenommen, daß man ein Deckschichtpapierpreg verwendete, das zuvor durch Schmelzen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (Schmelzpunkt 66°C, LP-Wert 9,0), das BHT als Antioxidans in einer Menge von 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes, enthielt, und Auftragen des Copolymers in einer Dicke von 30 µm mittels eines Extrusionslaminiergeräts bei 110°C anstelle des Deckschichtpapierpregs (1') und der Heißschmelzschicht (3') erhalten wurde, ergab sich ein Laminat mit 3,2 mm × 500 mm × 500 mm. In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die Untersuchung der Hitzebeständigkeit durchgeführt. Als Ergebnis wurde auf der Oberfläche keine Veränderung beobachtet. Zudem wurde eine Untersuchung des Abriebs nach Taber (JIS-K-6902) solange durchgeführt, bis eine Hälfte des aufgedruckten Musters des Vinylchloridmusterpapiers abgetragen war. Als Ergebnis ergaben sich 2100 Umdrehungen.

Beispiel 5

Erfindungsgemäßes Laminat, wobei eine Metallfolie so eingeschoben wird, daß das flächige Verziehen verringert wird, und gleichzeitig wird die Formgebung durch Einschieben eines gemusterten Papierpregs als Musterschicht verbessert (Laminat der Fig. 4).

Ein Deckschichtpapierpreg (1''), ein gemustertes Papierpreg (1), eine Folie (2') als thermoplastische Harz- oder Kautschukschicht sowie eine Klebstoffschicht (3), die man durch Auftragen eines Heißschmelzfilms auf beide Oberflächen eines Kernmaterials aus Metall erhielt, wurden gemäß dem Aufbau in Fig. 4 bei einer Temperatur von 135°C unter einem Druck von 13 kg/cm² 25 Minuten heißgepreßt, wobei sich ein Laminat von 3,05 mm × 500 mm × 500 mm ergab.

Die Klebstoffschicht (3) wurde durch Übertragen eines Heißschmelzfilms aus einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (Schmelzpunkt 92°C, LP-Wert 9,0, Dicke 30 µm), das 0,2 Gew.-% BHT enthielt, auf beide Oberflächen einer Aluminiumfolie mit einer Dicke von 30 µm als verstärkendes Kernmaterial erhalten.

In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden die Oberflächeneigenschaften dieses Laminats geprüft. Als Ergebnis wurde keine Veränderung der Oberfläche beobachtet. Zudem wurde eine brennende Zigarette auf das Laminat gelegt und 7 Minuten liegengelassen, und anschließend wurde nach dem Erlöschen der Zigarette die Veränderung der Oberfläche betrachtet. Als Ergebnis wurde keine Unregelmäßigkeit gefunden. Eine Untersuchung des Abriebs nach Taber (JIS-K-6902) wurde solange durchgeführt, bis eine Hälfte des Musters des Musterpapiers abgetragen war. Als Ergebnis ergaben sich 3500 Umdrehungen.

Beispiel 6

Laminat, wobei eine Dispersionschicht als Klebstoffschicht verwendet wird (Laminat der Fig. 1).

In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, ausgenommen, daß eine Dispersion, die man durch Mischen von 100 Gewichtsteilen eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (Schmelzpunkt 66°C, LP-Wert 9,0), 0,3 Gewichtsteilen BHT, 250 Gewichtsteilen Aluminiumoxid AL-30 (hergestellt von Sh. wa Denko Co., Ltd., mittlerer Teilchengröße 35 µm) und 100 Gewichtsteilen Titanoxid (TITONE A-150, hergestellt von Sakai Kagaku Kogyo Co., Ltd., mittlere Teilchengröße 40 µm) bei einer Temperatur von 120°C erhielt, wobei man einen Film (3'') mit einer Dicke von 100 µm erzeugte, als Klebstoffschicht (3') verwendet wurde, daß eine Folie (2') als thermoplastische Harz- oder Kautschukschicht anstelle der Folie (2) verwendet wurde, und daß das Erhitzen 15 Minuten bei einer Temperatur von 135°C unter einem Druck von 13 kg/cm² durchgeführt wurde, erhielt man ein Laminat mit 3,1 mm x 500 mm x 500 mm.

Dieses Laminat wies eine gute Biegsamkeit auf, und die Oberflächeneigenschaften dieses Laminats wurden in der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, bewertet. Als Ergebnis wurde hinsichtlich der Hitzebeständigkeit keine Veränderung beobachtet.

Zudem wurde eine brennende Zigarette auf das Laminat gelegt und etwa 5 Minuten liegengelassen. Anschließend wurde die Zigarette weggenommen und die Veränderung der Oberfläche betrachtet. Als Ergebnis wurde keine Unregelmäßigkeit beobachtet.

Vergleichsbeispiel 1

In der gleichen Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, ausgenommen, daß ein Polyamidfilm (Schmelzpunkt 172°C, LP-Wert 12,5) als Heißschmelzfilm verwendet wurde, und daß das Heißpressen 20 Minuten bei einer Temperatur von 180°C unter einem Druck von 10 kg/cm² durchgeführt wurde, erhielt man ein Laminat mit 2,95 mm x 500 mm x 500 mm. Das Laminat wurde geschnitten und anschließend der Querschnitt betrachtet. Als Ergebnis wurde Ablösen in der Heißschmelzschicht beobachtet. Da die Kautschukschicht beim Hochtemperaturformpressen übermäßig floß, wurde kein Laminat mit vorbestimmter Dicke erhalten.

Vergleichsbeispiel 2

In der gleichen Weise und mit dem gleichen Aufbau, wie in Beispiel 1 beschrieben, ausgenommen, daß ein dreidimensionales Copolymer auf Ethylenbasis (H-2500, hergestellt von Kurashiki Boseki Co., Ltd., LP-Wert 8,5, Schmelzpunkt 94°C) als Heißschmelzfilm eingesetzt wurde, führte man das Heißpressen 15 Minuten bei einer Temperatur von 130°C unter einem Druck von 10 kg/cm² über 15 Minuten durch. Das entstandene Laminat war jedoch in der Haftung schlechter.

Patentansprüche

1. Laminat, umfassend

- (A) eine hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht, welche die Deckschicht darstellt,
- (B) eine Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht mit guter Biegsamkeit und
- (C) eine Klebstoffschicht aus einem Heißschmelzharz,

wobei

die hitzehärtbare, harzpräparierte Prepregschicht und die Kautschuk- oder thermoplastische Harzschicht durch die Klebstoffschicht des Heißschmelzharzes miteinander heißverklebt werden, Schicht (A) ein Prepreg ist, das mit einem hitzehärtbaren Harz, gewählt aus einem Diallylphthalatharz, ungesättigtem Polyester, Phenolharz, Aminoalkyldharz, Epoxyharz, Acrylurethanharz und einem Melaminharz, imprägniert wurde, der Kautschuk oder das Harz der Schicht (B) ein Kautschuk oder ein thermoplastisches Harz ist, gewählt aus chloriertem Polyethylen, Polybuten, Ethylen Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, Chloroprenpolymer, chloresulfoniertem Polyethylen, Styrol-Butadien-Copolymer sowie Polyvinylchlorid und das Heißschmelzharz der Schicht (C) ein Heißschmelzharz mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 165°C sowie einem Löslichkeitsparameter (LP-Wert) von 7,4 bis 10,9 ist, gewählt aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, carboxyliertem Polyethylen, Polyurethan, Polybutylenterephthalat und einem modifizierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

2. Laminat nach Anspruch 1, wobei ein Antioxidans dem Heißschmelzharz, das die Klebstoffschicht (C) darstellt, zugegeben wird.

3. Laminat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Klebstoffschicht (C) dadurch erzeugt wird, daß ein Heißschmelzharz auf beide Oberflächen eines verstärkenden Kernmaterials, das aus einer Metallfolie, einer gestanzten Metallfolie oder einem flächigen Gewebenetz, hergestellt aus bandähnlichen Metallgarnen mit einer Dicke von 10 bis 200 µm, erzeugt wurde, aufgetragen oder laminiert wird, wobei das Metall aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink und Blei gewählt wird.

4. Laminat nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Klebstoffschicht (C) ein aus einzelnen Teilchen bestehendes Metall oder eine Metallverbindung mit einer thermischen Leitfähigkeit von wenigstens 1 W m⁻¹ K⁻¹ oder mit Kristallwasser in einer Menge von 100 bis 500 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Heißschmelzharzes, enthält.

5. Laminat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei sich eine gemusterte Schicht zwischen der hitzehärtbaren, harzpräparierten Prepregschicht (A) und der Klebstoffschicht (C) befindet.

Fig. 1

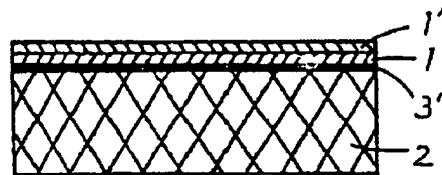


Fig. 2

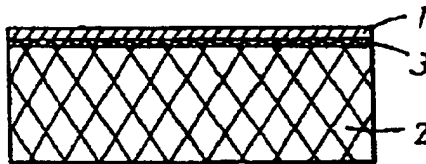


Fig. 3

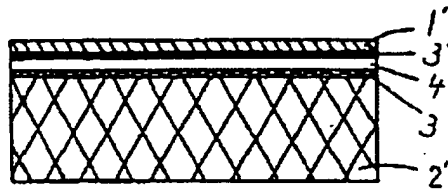


Fig. 4

